

① 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—78974

⑤ Int. Cl.³
C 04 B 35/26
35/00

識別記号
1 0 8

庁内整理番号
6375—4G
6375—4G

④ 公開 昭和59年(1984)5月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ フェライトの製造法

① 特 願 昭57—187053
② 出 願 昭57(1982)10月25日
③ 発 明 者 森川隆男
東金市台方613
④ 発 明 者 佐藤文雄
市原市有秋台東2—4

⑤ 発 明 者 森厚
千葉市若松町201—181
⑥ 発 明 者 金原啓紀
船橋市湊町2—8—11—611
⑦ 出 願 人 日本曹達株式会社
東京都千代田区大手町2丁目2
番1号
⑧ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

フェライトの製造法

2. 特許請求の範囲

フェライトの焼結に際し、結合剤としてポリブタジエン変性エポキシ樹脂の水性エマルジョンを使用することを特徴とするフェライトの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はフェライト焼結体の製造法に関する。更に詳しくは熱硬化性樹脂オリゴマーの水性エマルジョンをフェライトの焼結に際し、結合剤として使用することにより、焼結後に物理的強度に優れ且つ磁気特性に優れたフェライト焼結体を得ることを特徴とするフェライト成型焼結体の製造方法に関する。

従来、フェライト焼結体の製造時耐火、粉碎した調合物を成型、焼成する為、結合剤としてデンプン、アラビアゴム、ゼラチン、OMC、メチルセルロース、PVA、ポリアクリル酸ソーダ、ヒドロ

キシプロピルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、クマロン樹脂、石油樹脂、フェノール樹脂等の高分子が使用されている。これらの結合剤はフェライト粉末粒子間の結着を助け、成型品の強度を増加させる為に使われるが、一般に結合剤は焼成の際に熱分解して気体となりフェライト焼結体内の孔の発生の原因となり、従って焼結密度に限界があり、フェライト焼結体の機械的強度には自ら限界があつた。

本発明者らは従来のこの問題点を焼結体の孔の発生を減じて焼結密度を上げるべき、結合剤の面から鋭意検討を行つた結果、熱硬化性樹脂オリゴマーの一種であるポリブタジエン変性エポキシ樹脂オリゴマーの水性エマルジョンをフェライトの焼結に際し、結合剤として使用することによつて機械的強度、電磁気特性に優れた強固なフェライト成型物が得られることを見出し本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明はフェライトの焼結に際し、結合

剤としてポリブタジエン変性エポキシ樹脂の水性エマルションを使用することを特徴とするフェライトの製造方法である。

本発明において使用される結合剤のポリブタジエン変性エポキシ樹脂の水性エマルションが、焼結密度の高い、強度の優れたフェライト焼結体を与える機構は詳らかでないが、推定するに一つには本ポリブタジエン変性エポキシ樹脂分子中のポリブタジエン分子セグメントのフェライト粒子へのなじみ性の良いことによりフェライト粒子との混合、練合時において、粒子間に最少必要量で充分にオリゴマー粒子がゆきわたり、加圧成型時粉未全体に圧力が均等に分布するようになり、パラツキの少ない一定の成型比重の状態になり、加熱、硬化することにより粉末粒子間の結着を助け、成型品の強度を著しく増加させるものと思われる。又、本発明に係る結合剤のポリブタジエン変性エポキシ樹脂のエポキシ樹脂の分子セグメントはフェライト粒子との接着性に優れており、粒子間の結合力を強化し、焼結合の強度を向上させるもの

と思われる。

以下本発明について更に詳しく説明する。

本発明に係る結合剤のポリブタジエン変性エポキシ樹脂は特開昭55-137125に記載される如きものである。即ち、分子中にカルボキシル基を有するポリブタジエンホモポリマー及び／又はコポリマーと β 位にメチル基を有する α, β -エポキシ基を2個持ったエポキシ基を除くエポキシ樹脂と反応させることによつて得られるものである。

ここで用いられる分子中にカルボキシル基を有するポリブタジエンホモポリマー及び／又はコポリマーとは市販されている日本習達の商品名Nisso PB-O-1000、^cPB-2000、グッドリッチ社の商品名^{yc}Hybar-OTB、CTBX、CTBN、ゼネラルタイヤ社の商品名Telogen OT, S、フィリップ社の商品名Butares OTL、HTPBがある。

また末端に水酸基を有するポリブタジエンホモポリマー及びコポリマーの日本習達の商品名Nisso PB-G-1000, 2000, 3000、アーク社の商品名Poly-BD、フィリップ社のButares HT、グッドリッチ社

^cのHybar-HTB、ゼネラルタイヤ社のTelogen HT等を常法によつて無水マレイン酸等の脱水無水物で反応させて半エステル化して得られる樹脂も末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンホモポリマー及びコポリマーとして使用可能である。

更に末端官能基を持つていないポリブタジエンホモ及び／又はコポリマーに無水マレイン酸を付加した変性樹脂も使用可能である。更に又上記重合体の二重結合が、水素添加によつて部分的にあるいは完全に飽和されたものでもよい。

又ここで使用される β 位にメチル基を有する α, β -エポキシ基を2個持ったエポキシ樹脂を除くエポキシ樹脂としては、

a) ビスフェノールA型エポキシ樹脂、例えば、シエル化学の商品名エピコート827、同828、同834、同836、同1001、同1004、同1007；

チバガイギーの商品名アララグイドOY 252、同OY 250、同GY 260、同GY 280、同6071、同6084、同6097；

ダウ・ケミカル社の商品名 DER330、同331、同337、同661、同664；

大日本インキ化学工業の商品名 エピクロン800、同1010、同1000、同3010、

b) ノボラック型エポキシ樹脂、例えば、シエル化学の商品名 エピコート152、同154；

ダウ・ケミカル社の商品名 DEN-431、同438、同439；

チバガイギーの商品名 EPN-1138、EON 1235；

大日本インキ化学の商品名 エピクロンN-740、同N-680、同N-695、同N-565、同N-577、

c) 水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル樹脂、例えば、

旭電化工業の商品名 アデカレジンEP-4080、

d) ビスフェノールA側鎖型ジグリシジルエーテル樹脂、例えば、

旭電化工業の商品名 アデカレジンEP-

4000、

- e) ウレタン変性エポキシ樹脂、例えば、
旭電化工業の商品名 アデカレジン EPU-4、
同 EPU-6、同 EPU-8、
- f) レゾルシンジグリシジルエーテルエポキシ樹脂、例えば、
SUMI-エポキシ ELR-130、同 ELR-150、
- g) グリシジルエステル型エポキシ樹脂、例えば、
チバガイザー社の商品名 アラルダイト OY-183、同 OY-182；
シエル化学社の商品名 エピコート B-190、
同 B-871；
昭和電工社の商品名 ショウダイン B-500、
同 B-508、同 B-509、同 B-601X、同 B-603X、
同 B-607X、同 B-609X、同 B-729、同 B-540、
同 B-550；
大日本インキ化学工業社の商品名 エピクロ
ン 200、同 400、同 1400、
- h) P-オキシ安息香酸ジグリシジルエーテルエ
ステル樹脂、例えば、

SUMI-エポキシ樹脂 ELP-160、

- 1) 脂環型エポキシ樹脂
UCCの商品名 BRL-4221、同 4289、同 4206、
同 4234、同 4205；
チバガイザー社の商品名 OY-179、同 OY-178、同 OY-180、同 OY-175；
チッソ社の商品名 OX-221、同 OX-289、同 OX-206、OX-301、OX-313、
- 3) 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂
シエル化学社の商品名 エピコート DI-245、
同 1045-B-80；
チバガイザー社の商品名 アラルダイド 8011、
同 8047；
大日本インキ化学工業社の商品名 エピクロ
ン 152、同 1120；
ダウ・ケミカル社の商品名 DER-542、同 511、同 580、
- k) グリシジルアミンエポキシ樹脂、例えば、
SUMI-Epoxy ELM120、同 ELM-125 等が使用で
きる。

上記のポリブタジエンホモポリマー及び／又は
コーポリマーとエポキシ樹脂の反応によつて得ら
れる種々のポリブタジエン変性エポキシ樹脂のど
の種類の樹脂を使用するかは任意であり、目的と
するフェライト焼結体の性能、性状に適する樹脂
が選ばれる。

本発明に係るポリブタジエン変性エポキシ樹脂
オリゴマーの水性エマルジョンの製造方法につい
て述べると、本ポリブタジエン変性エポキシ樹脂
を少量の有機溶剤（例えばトルエン、キシレン、
セロソルブ等）に溶解した後、乳化剤を加えて、
20～80℃の加温下で高速攪拌機を用いて混合攪拌
しながら水を徐々に注加することにより製造され
る。なおポリブタジエン変性樹脂の粘度が低い場
合には無溶剤下でも製造することが出来、エマル
ジョンの安定性の点から保護コロイド等も必要に
応じて添加される。

製造されたエマルジョンの固形分は20～80％で
あり、エマルジョン中に分散する粘子の平均粒径
は、1～10 μ である。

本発明に係る結合剤のフェライト粒子への添加
量は0.1～20重量％であり、好ましくは1～5重
量％である。

結合剤の添加の際、特に硬度を向上させる為硬
化剤としてエポキシ樹脂用の硬化剤を加えても良
いし、又ラジカル重合開始剤を加えても良い。

エポキシ樹脂硬化剤としては、ジエチレントリ
アミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフ
エニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンな
どのアミン類、無水フタル酸、無水マレイン酸、
無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、エチ
レンジグリコールビストリメリテート、グリセロー
ルトリストリメリテート、無水ドデシルサクシ
ニク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒ
ドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水
クロレンジイック酸、ポリアセライックポリアン
ハイドライド、無水ジクロロコハク酸、無水ドデ
セニル酸などのカルボン酸無水物、BF₃のモノエ
テルアミン錯体やBF₃のピリジン錯体などのBF₃
系錯化合物、あるいは、トリエタノールアミンボ

レートなどの錯化合物、ジシアンジアミド、ジブジドヒドラジド、チタニウムアルコキサイド、更に -SH 基、-NCO 基、-NHS 基、-CONH 基を分子内に 1 個以上有する化合物等が挙げられる。これらの硬化剤の使用量としては、エポキシ樹脂のエポキシ当量対官能基当量比 0.5 ~ 1.5 相当量である。

ラジカル重合開始剤としては、ジアシルパーオキサイド類、例えば過酸化ベンゾイル、2,4 - ジクロル過酸化ベンゾイル、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなど、ジアルキルパーオキサイド類、例えばジ - 第 3 ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなど、パーオキシエステル類、例えば第 3 ブチルパーベンゾエート、第 3 ブチルパーアセテート、ジ - 第 3 ブチルパーフタレート、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサノールなど、ケトンパーオキサイド類、例えばメチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなど、ヒドロパーオキサイド類、例えば第 3 ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパ

ーオキサイド、 α - フェニルエチルヒドロパーオキサイド、シクロヘキセニルヒドロパーオキサイド等及びこれらの混合物が適当であつて発泡性のないものが好ましく、その使用量は全樹脂分に対し 0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 0.5 ないし 5 重量%である。

又、その他の添加剤として可塑剤、滑沢剤、離型剤を加えることもできる。例えば可塑剤としてジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペート、グリセリンなどがあり、滑沢剤、離型剤としてステアリン酸、ステアリン酸、カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等が挙げられる。

本発明に係る結合剤は、従来行われている種々の成型法即ち、ホットプレス法、溶融鋳造法、ガスクラッキング法、鍛造法、乾式プレス法、射出成型法等のうちどの成型法を使用しても有効である。

本発明に係る結合剤をフェライト粉末に加え、成型、焼成するまでの工程を一般的に述べればフ

エライト粉末に結合剤を加え、更に必要に応じて硬化剤、可塑剤、滑沢剤又は離型剤を加えた後攪拌混合して粘土状、ペース状又は泥漿とする。これらのものは所定するフェライト成型法によつて所望する成型物となし、直接又は間接法により焼成工程へ進めるが、成型されたフェライトは先ず、乾燥工程に入り溶解又は分散していた結合剤は溶媒の蒸発と共に硬化収縮を始め、フェライト粒子を強く引きつけて成型密度は大となる。この過程は非常に均一で、バラツキが極めて少く、この結果、高密度成型体を得られる。乾燥された成型体は任意の形状に更に加工される場合もある。このようにして出来た未焼成フェライトを 900 ~ 1450 °C の温度範囲で不活性ガス (例えば N_2 , CO_2 など) 雰囲気中で焼成し、フェライト焼結体を得られる。

このようにして本発明に係るポリブタジエン変性エポキシ樹脂オリゴマーの水性エマルジョンを焼成時の結合剤として使用したフェライト成型焼成物は以上に述べた如き結合剤の効果により、粒子間同志を非常に強固に結合させることにより優

れた機械的強度、電磁気特性を有するものとなり、極めて有効なフェライトの製造方法である。

本発明に係る結合剤はセラミックスの一種と考えられるフェライトに勿論有益であるが、フェライトのみならず、フェライトと同様の製造工程で製造されるセラミックス分野にも幅広く使用可能な結合剤である。

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これにより本発明は何ら限定されるものではない。

以下多又は部は特に断りのない限り重量%又は重量部を表わす。

実施例 1

NISSO エポキシ樹脂 EPB-17 (日本窒連社製) 100 部をトルエン 5 部及びエマルゲン 930 (花王アトラス社製) 5 部を加えて 70 °C に加温溶解した後、高速攪拌しながら 70 °C の蒸留水を 50 部徐々に注加してエマルジョン (I) を製造した。

Fe_2O_3 : 53 モル%、 NiO : 20 モル%、 MnO : 6 モル%、 ZnO : 21 モル%の組成のフェライト粉末

100部に結合剤として上記のエマルジョン(Ⅰ)を4部加え、ニーダーにて1時間混合した。次いで、ニッケレッター(不二電機社製)でスクリーン径2mmを用いて押し出し造粒した。得られた造粒物を105℃にて2時間乾燥し、ステアリン酸亜鉛を0.5% (対顆粒重量)加えて打錠機(菊水製作所製6B-2型)で8mm径、厚さ5mmの円板に圧縮成型した。この成型物を電気炉に入れ徐々に温度を500℃まで上げてから2時間、更に1300℃で5時間焼成した。

焼結せられたフェライトの圧縮破壊強度及び磁気特性を測定し、表1に示した。

実施例2

NISSO エポキシ EPB 23 (日本曹達社製) 100部をブチルセロソルブ5部、エマルゲン985 (花王アトラス社製) 4部を加え、68℃に加温溶解した後、高速撹拌しながら68℃の蒸留水を50部注加してエマルジョン(Ⅱ)を製造した。

実施例1と同じ組成のフェライト粉末100部に結合剤として上記のエマルジョン(Ⅱ)を3部加え、

ニーダーにて1時間混合した。次いで実施例1と同様の方法で造粒、乾燥、打錠成型、焼成を行い焼結フェライトを得た。

このフェライトの圧縮破壊強度及び磁気特性を測定し、その結果を表1に示した。

実施例3

NISSO エポキシ EPB - 52 (日本曹達社製)

100部をキシレン8部及びエマルゲン935 (花王アトラス社製) 5部を加え、70℃に加温溶解した後、高速撹拌しながら75℃の蒸留水を50部注加してエマルジョン(Ⅲ)を製造した。

実施例1と同じ組成のフェライト粉末100部に結合剤として上記のエマルジョン(Ⅲ)を3部加え、ニーダーで1時間混合した。次いで実施例1と同様の方法で造粒、乾燥、打錠成型、焼成を行い焼結フェライトを得た。このフェライトの圧縮破壊強度、磁気特性を測定し、その結果を表1に示した。

対比例1

実施例1と同じ組成のフェライト粉末100部に

0.5%ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製NH-20)水溶液100ml加え混合した。次いで実施例1と同様の方法で造粒、乾燥、打錠成型、焼成を行い、焼結フェライトを得た。このフェライトの圧縮破壊強度、磁気特性測定し、その結果を表1に示した。

表1 フェライト焼結体の破壊強度と磁気特性

	実施例1	実施例2	実施例3	対比例1
圧縮破壊強度 K_p / cd	140	150	120	50
透磁率 (μ_0)	3000	3300	2900	2800
磁束密度 (B_{10}) Gauss	3400	3500	3500	3200
抗磁力 (H_c)	0.21 Oe	0.22	0.20	0.20

特許出願人 日本曹達株式会社

代理人 伊 藤 晴 之

同 横 山 吉 美